










ELECTROLYTE POLYMER FOR SOLID POLYMER FUEL CELL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY**Publication number:** WO2004102714 (A1)**Publication date:** 2004-11-25**Inventor(s):** KASAHARA NOBUYUKI [JP]; WATAKABE ATSUSHI [JP]; SHIMOHIRA TETSUJI [JP]; KAWAZOE HISAO [JP]; TERADA ICHIRO [JP]**Applicant(s):** ASAHI GLASS CO LTD [JP]; KASAHARA NOBUYUKI [JP]; WATAKABE ATSUSHI [JP]; SHIMOHIRA TETSUJI [JP]; KAWAZOE HISAO [JP]; TERADA ICHIRO [JP]**Classification:****- international:** C08J5/22; H01B1/12; H01M8/10; C08J5/20; H01B1/12; H01M8/10; (IPC1-7): H01M8/02; H01B1/06; H01B13/00; H01M8/10**- European:** C08J5/22B2B2B; H01B1/12F; H01M8/10E2**Application number:** WO2004JP06689 20040512**Priority number(s):** JP20030133991 20030513**Also published as:**
 EP1635412 (A1)
 EP1635412 (A4)
 US2009088539 (A1)
 US2006063903 (A1)
 US7488788 (B2)
 JP2009057567 (A)
 CN1771622 (A)

<< less

Cited documents:
 JP2002231268 (A)
 JP11116710 (A)
Abstract of WO 2004102714 (A1)

An electrolyte polymer for solid polymer fuel cells is disclosed which is composed of a perfluorinated polymer having a sulfonic acid group. In a test where 0.1 g of the polymer is immersed in 50 g of Fenton's reagent solution containing 3% of hydrogen peroxide solution and 200 ppm of divalent iron ions at 40 not C for 16 hours, the amount of dissolved fluorine ions detected in the solution is not more than 0.002% of the total fluorine in the polymer immersed in the reagent solution. This electrolyte polymer has only a few unstable terminal groups and thus is excellent in durability. Consequently, the electrolyte polymer is suitable as a polymer for forming an electrolyte membrane or a polymer to be contained in a catalyst layer in a solid polymer fuel cell.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 11 月 25 日 (25.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/102714 A1

(51) 国際特許分類⁷: H01M 8/02, 8/10, H01B 1/06, 13/00

川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/006689

(22) 国際出願日: 2004 年 5 月 12 日 (12.05.2004)

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010042 東京都千代田区神田東松山下町 3 8 番地 鳥本鋼業ビル Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-133991 2003 年 5 月 13 日 (13.05.2003) JP

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 笠原 伸元 (KASA-HARA, Nobuyuki) [JP/JP]; 〒2218755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 渡壁 淳 (WATAKABE, Atsushi) [JP/JP]; 〒2218755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 下平 哲司 (SHI-MOHIRA, Tetsuji) [JP/JP]; 〒2218755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 川添 仁郎 (KAWAZOE, Hisao) [JP/JP]; 〒2218755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 寺田 一郎 (TER-ADA, Ichiro) [JP/JP]; 〒2218755 神奈川県横浜市神奈

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ELECTROLYTE POLYMER FOR SOLID POLYMER FUEL CELL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY

(54) 発明の名称: 固体高分子型燃料電池用電解質ポリマー、その製造方法及び膜・電極接合体

(57) Abstract: An electrolyte polymer for solid polymer fuel cells is disclosed which is composed of a perfluorinated polymer having a sulfonic acid group. In a test where 0.1 g of the polymer is immersed in 50 g of Fenton's reagent solution containing 3% of hydrogen peroxide solution and 200 ppm of divalent iron ions at 40°C for 16 hours, the amount of dissolved fluorine ions detected in the solution is not more than 0.002% of the total fluorine in the polymer immersed in the reagent solution. This electrolyte polymer has only a few unstable terminal groups and thus is excellent in durability. Consequently, the electrolyte polymer is suitable as a polymer for forming an electrolyte membrane or a polymer to be contained in a catalyst layer in a solid polymer fuel cell.

(57) 要約: スルホン酸基を有するパーフルオロ化されたポリマーからなる固体高分子型燃料電池用電解質ポリマーであって、3%の過酸化水素水と200ppmの2価鉄イオンを含むフェントン試薬溶液50g中にポリマー0.1gを40℃で16時間浸漬する試験において、溶液中に検出されるフッ素イオン溶出量が浸漬したポリマー中の全フッ素量の0.002%以下である固体高分子型燃料電池用電解質ポリマーを提供する。本発明の電解質ポリマーは、不安定末端基が少なく、固体高分子型燃料電池の電解質膜を構成するポリマー及び触媒層に含有させるポリマーとして耐久性に優れ好適である。

WO 2004/102714 A1

明細書

固体高分子型燃料電池用電解質ポリマー、その製造方法及び膜・電極接合体

技術分野

本発明は、固体高分子型燃料電池用電解質ポリマー及び固体高分子型燃料電池用膜・電極接合体に関する。

背景技術

水素・酸素燃料電池は、その反応生成物が原理的に水のみであり地球環境への悪影響がほとんどない発電システムとして注目されている。固体高分子型燃料電池は、かつてジェミニ計画及びバイオサテライト計画で宇宙船に搭載されたが、当時の電池出力密度は低かった。その後、より高性能のアルカリ型燃料電池が開発され、現在のスペースシャトルに至るまで宇宙用にはアルカリ型燃料電池が採用されている。

ところが、近年技術の進歩により固体高分子型燃料電池が再び注目されている。その理由として次の2点が挙げられる。(1) 固体高分子電解質として高導電性の膜が開発された。(2) ガス拡散電極層に用いられる触媒をカーボンに担持し、これをイオン交換樹脂で被覆するようにイオン交換樹脂をガス拡散電極に含有させることにより、高い活性が得られるようになった。

しかし、通常、膜及び電極に含有させるポリマーとして用いられるスルホン酸基を有するパーフルオロ化されたポリマーは、その一部の分子鎖末端に、 $-COOH$ 基や $-CF=CF_2$ 基、 $-COF$ 基、 $-CF_2H$ 基等の不安定な官能基を有するため、長期間の燃料電池運転で次第にポリマーが分解し、発電電圧の低下が起るという問題があった。また、ポリマーの分解に伴って機械的強度が低下し、局部的にピンホールや割れ、剥離等が生じて燃料電池運転が不可能になるという問題が生じていた。

上記の問題はフッ素系ポリマーの分子鎖末端に一部不安定な官能基が存在することが原因であるが、このような分子鎖末端を安定化させる方法としては例えば

以下の方法が提案されている。

テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン系共重合体（以下、TFE／HF P 共重合体という）について、高温で水熱処理して $-COOH$ 基を $-CF_2H$ 基に変換する方法（米国特許第3085083号）。

低分子量のフッ素系ポリエーテルを、液体状態で又はイナータな溶媒に溶解した状態でフッ素ガスにより脱炭酸フッ素化することにより末端基を安定化する方法（米国特許第3242218号）。

TFE／HF P 共重合体について、高温で2軸押出機でシェアをかけた後にフッ素ガスで処理する方法（米国特許第4626587号）。

テトラフルオロエチレン／パーフルオロアルキルビニルエーテル系共重合体（以下、TFE／PFVE 共重合体という）について、ペレット状でフッ素ガスと接触させて処理する方法（特公平4-83号）。

TFE／PFVE 系共重合体について、グラニュール状でフッ素ガスと接触させて処理する方法（特公平7-30134号）。

TFE／HF P 共重合体又はTFE／PFVE 系共重合体について、平均粒径が $5 \sim 500 \mu m$ の粉碎品としてフッ素ガスと接触させて処理する方法（特公平7-5743号）。

TFE／PFVE 系共重合体について、溶液重合又は懸濁重合の重合上がりを水中攪拌し、得られる平均粒径が $1 \sim 5 mm$ の球状造粒物をフッ素ガスに接触させて処理する方法（特開平10-87746号）。

TFE／HF P 共重合体又はTFE／PFVE 系共重合体について、混練機で酸素、水と反応熱処理する方法（特開2000-198813号）。

TFE／HF P 系共重合体又はTFE／PFVE 系共重合体について、酸素存在下に熔融混練し、水存在下に熔融混練する処理を1つの混練機内で実施する方法（特開2002-249585号）等。

しかし、これらの方法はイオン交換基又はその前駆体基を有するポリマーに対する処理ではなく、フッ素系ポリマーの加熱成形時の安定性に関するものである。なお、本明細書においてイオン交換基の前駆体基とは、加水分解等によりイオン交換基に変換しうる基をいうものとし、スルホン酸基の前駆体基とは $-SO_2F$

基、 $-SO_2Cl$ 基等を示すものとする。

イオン交換基又はその前駆体基を含むフッ素系ポリマーの安定性を改善する方法としては、ニッケル被覆の振とう管又はステンレス製容器にスルホン酸基を有するパーフルオロポリマーを入れ、フッ素ガスと接触させて処理する方法が提案されている（特公昭46-23245号）。しかしこの方法では処理が充分ではなく、この方法で処理したスルホン酸基を有するパーフルオロポリマーを用いた場合、燃料電池運転での電圧低下率は減少はするものの、 $10\mu V/h$ 以下の電圧低下率とはならず、十分な耐久性が得られないという問題があった。

また、このフッ素ガスによる処理方法の中で、ポリマーの分解に対する耐性の指標としてペルオキシド試験が記載されており、 $0.5\sim 1.5g$ のポリマーを30%の過酸化水素水と10ppmの2価鉄イオンを含むフェントン試薬溶液50g中に $85^{\circ}C$ で20時間浸漬し乾燥後重量減を測定しているが、イオン交換基を含むポリマーは吸湿性が高く十分な精度で測定できないという問題があった。

発明の開示

そこで本発明は、固体高分子型燃料電池用の電解質膜及び触媒層中に含まれる電解質ポリマーとして用いられているスルホン酸基を有するフッ素系ポリマーの一部の分子鎖末端に存在する不安定な官能基を低減させた、耐久性に優れる固体高分子型燃料電池用電解質ポリマーを提供することを目的とする。

本発明は、スルホン酸基を有するパーフルオロ化されたポリマーからなる固体高分子型燃料電池用電解質ポリマーであって、3%の過酸化水素水と200ppmの2価鉄イオンを含むフェントン試薬溶液50g中にポリマー0.1gを $40^{\circ}C$ で16時間浸漬する試験において、溶液中に検出されるフッ素イオン溶出量が浸漬したポリマー中の全フッ素量の0.002%以下であることを特徴とする固体高分子型燃料電池用電解質ポリマーを提供する。

また、本発明は、スルホン酸基を有するパーフルオロ化されたポリマーからなる固体高分子型燃料電池用電解質ポリマーの製造方法であって、スルホン酸基の前駆体基を有するパーフルオロ化されたポリマーに対し、 $200\sim 300^{\circ}C$ の温

度で圧力 0.02 MPa 以下の減圧下熱処理を 0.1 時間以上行った後に、150～200℃の温度でフッ素ガスと接触させ、さらに加水分解、酸型化処理して前記前駆体基をスルホン酸基に変換することを特徴とする固体高分子型燃料電池用電解質ポリマーの製造方法を提供する。

さらに本発明は、触媒と電解質ポリマーとを含む触媒層を有するアノード及びカソードと、それらの間に配置される電解質膜とからなる固体高分子型燃料電池用膜・電極接合体において、前記電解質膜を構成するポリマー、前記アノード触媒層に含まれるポリマー及び前記カソード触媒層に含まれるポリマーの少なくとも 1 つのポリマーは、上述の電解質ポリマーからなることを特徴とする固体高分子型燃料電池用膜・電極接合体を提供する。

さらに本発明は、触媒と電解質ポリマーとを含む触媒層を有するアノード及びカソードと、それらの間に配置される電解質膜とからなる固体高分子型燃料電池用膜・電極接合体の製造方法において、前記電解質膜を構成するポリマー、前記アノード触媒層に含まれるポリマー及び前記カソード触媒層に含まれるポリマーの少なくとも 1 つのポリマーを、上述の電解質ポリマーの製造方法により製造することを特徴とする固体高分子型燃料電池用膜・電極接合体の製造方法を提供する。

本発明の電解質ポリマーは、不安定末端基が非常に少ないパーフルオロ化されたポリマーであるため、燃料電池の膜に用いたり触媒層中に含有させた場合、燃料電池の運転によるポリマーの分解が抑えられる。その結果耐久性に優れる固体高分子型燃料電池を提供できる。

また、本発明の製造方法によれば、スルホン酸基を有するパーフルオロ化されたポリマーを効率的に十分にフッ素化処理できるので、上述の不安定末端基が非常に少ない電解質ポリマーを効率的に得ることができる。

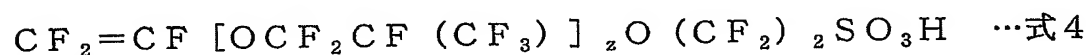
発明の実施するための最良の形態

本発明では、燃料電池運転におけるポリマーの分解に対する耐性の指標としてフェントン試薬浸漬試験を用いている。本試験は過酸化水素水と 2 価の鉄イオンを含む水溶液にポリマーを浸漬するが、過酸化水素水濃度は 1～30%、2 価鉄

イオン濃度は10～500ppm、浸漬温度は25～90℃、浸漬時間は0.5～24時間で実施されるものである。フェントン試薬中で発生するヒドロキシラジカル又はヒドロパーオキシラジカルによって起こるポリマー分解によりポリマーは微量重量減少するが、イオン交換基を有するポリマーの場合は吸湿性が高いため乾燥しても精度良く重量測定することが難しく、分解時にフェントン試薬溶液中に溶出するフッ素イオンを検出する方が感度の点で好ましい。

本発明では、3%の過酸化水素水と200ppmの2価鉄イオンを含むフェントン試薬溶液50g中に40℃で16時間電解質ポリマー0.1gを浸漬する試験を行っており、本発明の電解質ポリマーはこの試験において溶液中に検出されるフッ素イオン溶出量が浸漬したポリマー中の全フッ素量の0.002%以下である。0.002%より大きいと不安定末端基の量が多く、長時間の燃料電池運転で電圧低下が起こりやすい。

本発明における固体高分子型燃料電池用電解質ポリマーとしては、一般式 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CFX})_m-\text{O}_p-(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ （ここでXはフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、mは0～3の整数であり、nは0～12の整数であり、pは0又は1であり、n=0のときにはp=0である。）で表されるパーフルオロビニル化合物とパーフルオロオレフィン又はパーフルオロアルキルビニルエーテル等との共重合体が例示される。前記パーフルオロビニル化合物の具体例としては式1～4の化合物等が挙げられる。ただし、式1～4において、qは1～9の整数であり、rは1～8の整数であり、sは0～8の整数であり、zは2又は3である。

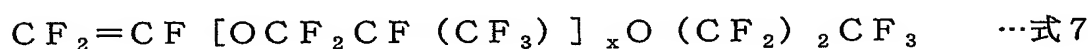


スルホン酸基を有するパーフルオロビニル化合物に基づく繰り返し単位を含む重合体は、通常 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基を有するパーフルオロビニル化合物を用いて重合される。 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基を有するパーフルオロビニル化合物は、単独重合も可能であるが

、ラジカル重合反応性が小さいため、通常は上記のようにパーフルオロオレフィン又はパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）等のモノマーと共重合して用いられる。モノマーとなるパーフルオロオレフィンとしては、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等が挙げられるが、通常はテトラフルオロエチレンが好ましく採用される。

モノマーとなるパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）としては、 $\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{OCF}_2\text{CFY})_t-\text{O}-\text{R}^f$ で表される化合物が好ましい。ただし、式中、Yはフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、 t は0～3の整数である。 R^f は直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_u\text{F}_{2u+1}$ で表されるパーフルオロアルキル基（ $1 \leq u \leq 12$ ）である。

$\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{OCF}_2\text{CFY})_t-\text{O}-\text{R}^f$ で表される化合物の好ましい例としては、式5～7の化合物が挙げられる。ただし、式5～7中、 v は1～8の整数であり、 w は1～8の整数であり、 x は1～3の整数である。



また、パーフルオロオレフィンやパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）以外に、パーフルオロ（3-オキサヘプター-1, 6-ジエン）等のパーフルオロ化されたモノマーもモノマーとして、 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基を有するパーフルオロビニル化合物と共重合させてもよい。

本発明の電解質ポリマーを固体高分子型燃料電池の電解質膜として使用する場合、電解質ポリマー中のスルホン酸基の濃度、すなわちイオン交換容量としては、0.5～2.0ミリ当量/g乾燥樹脂、特に0.7～1.6ミリ当量/g乾燥樹脂であることが好ましい。イオン交換容量がこの範囲より低い場合には得られる電解質膜の抵抗が大きくなり、一方高い場合には電解質膜の機械的強度が不十分となりやすい。

本発明の電解質ポリマーの製造方法は、スルホン酸基の前駆体基を有するパーフルオロカーボン重合体（エーテル結合性の酸素原子を含んでいてもよい）を2

00～300℃の温度で圧力0.02MPa以下の減圧下0.1時間以上熱処理した後に、150～200℃の温度でフッ素ガスと接触させることを特徴としている。ここでスルホン酸基の前駆体基は主に $-\text{SO}_2\text{F}$ 基である。熱処理により一部の分子鎖末端に存在する $-\text{COOH}$ 基や $-\text{CF}=\text{CF}_2$ 基等の不安定末端基がまず $-\text{COF}$ 基に変換され、ついでフッ素ガスとの接触により安定な $-\text{CF}_3$ 基に変換される。第1段目の熱処理において減圧下で行うことは、明確ではないが官能基の変換を促進する効果があり、次いで第2段目で行われるフッ素ガスとの接触処理により安定な $-\text{CF}_3$ 基に変換される比率が増大するものと考えられる。

本発明における減圧下熱処理温度は、200～300℃であるが、220～280℃がさらに好ましい。200℃未満であると不安定官能基の変換が不十分となり好ましくない。一方300℃より高いと処理中にイオン交換基の前駆体基（ $-\text{SO}_2\text{F}$ 基）の分解が起こり、最終的に得られる電解質ポリマーのイオン交換容量が低下するので好ましくない。特に220～280℃である、不安定官能基の変換が効率的に起こり、 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基の分解も起こらないので好ましい。

減圧下熱処理における圧力は0.02MPa以下が好ましく、0.01MPa以下がさらに好ましい。0.02MPaより大きいと不安定末端官能基の変換が効率的に行われないので好ましくない。0.01MPa以下の圧力で加熱処理を行うと不安定末端官能基の変換効率が著しく高くなるので好ましい。処理時間は0.1時間以上であり、0.2～16時間がさらに好ましい。0.1時間未満であると不安定官能基の変換が充分に行われず好ましくない。16時間より長いと生産性の観点から不利になる。0.2～16時間であると不安定官能基の変換も充分に行われ、生産性も確保できるので好ましい。

上記の減圧下熱処理は、減圧オープンで行ってもよいが、2軸押し出し機等の混練装置を用いて効率的に行うこともできる。減圧オープンで行う場合には、パーフルオロアルコキシエーテル（PFA）等のフッ素系耐熱シート上に処理するポリマー粉末を薄く均一に分散させて行うことが好ましい。熱処理によってポリマー粉末は熔融しシート状となるが、熱処理後のシート厚みを5mm以下にするとその後のフッ素ガス処理が充分に行われるので好ましい。厚みが2mm以下の場合には短い時間で充分なフッ素化処理が行われるのでさらに好ましい。

本発明におけるフッ素ガスと接触させるフッ素化処理は、 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度でフッ素ガスと接触させるが、 $170\sim 190^{\circ}\text{C}$ の温度で処理するとさらに好ましい。 150°C より低いと $-\text{COF}$ 基から $-\text{CF}_3$ 基への変換が充分に行われず好ましくない。 200°C より高いと前駆体基($-\text{SO}_2\text{F}$ 基)の分解が起こり、最終的に得られる電解質ポリマーのイオン交換容量が小さくなるので好ましくない。 $170\sim 190^{\circ}\text{C}$ の温度でフッ素ガスと接触させると、 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基の分解が起こらず $-\text{CF}_3$ 基への変換が効率的に充分に起こるので好ましい。フッ素ガスの反応は激しい発熱反応であるため、安全性の観点から用いるフッ素ガスは窒素等の不活性ガスに希釈して行うことが好ましく、圧力としては 1MPa 以下の圧力で行うことが好ましい。フッ素化処理後には、温度を下げ、未反応のフッ素ガスを除去する。

ポリマーをフッ素ガスと接触させる際に用いる反応容器としては、内面がハステロイC合金である耐圧容器が好ましい。理由は明確ではないが、内面がハステロイC合金である耐圧容器を用いると、フッ素化処理での末端不安定官能基の安定官能基への変換効率が高くなるので好ましい。

例えばテトラフルオロエチレンに基づく繰り返し単位とスルホン酸基を有するパーフルオロビニル化合物に基づく繰り返し単位とを含む共重合体において、その製造工程において上記の減圧加熱処理及びフッ素化処理をしていない場合、通常フェントン試薬による試験では、溶液中に検出されるフッ素イオン溶出量が浸漬したポリマー中の全フッ素量の 0.05% 以上となるが、上記の減圧加熱処理及びフッ素化処理を行うことにより、 0.002% 以下に抑えることが可能となる。

本発明の電解質ポリマーは、固体高分子型燃料電池の電解質膜を構成するポリマーとしても、アノード及びカソードに含まれる電解質ポリマーとしても好適に使用できる。特に電解質膜を構成するポリマー、アノード及びカソードに含まれる電解質ポリマーのいずれにも本発明の電解質ポリマーが使用されることが耐久性の燃料電池の耐久性の観点から好ましい。固体高分子型燃料電池は、電解質膜の両面にカソード及びアノードがそれぞれ配置されてなる膜・電極接合体を備え、この膜・電極接合体に燃料が供給されて発電する。カソード及びアノードは通

常触媒層とガス拡散層とから構成される。触媒層は触媒と電解質ポリマーとを含む層で電解質膜に隣接して配置され、ガス拡散層は触媒層に隣接して配置される多孔質層で、触媒層にガスを効率よく供給する役割と集電体としての役割を有し、通常カーボンプクロス等が使用される。

以下に、本発明を実施例及び比較例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されない。

[例1]

テトラフルオロエチレンに基づく繰り返し単位と $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$ に基づく繰り返し単位とからなる共重合体粉末（酸型に変換して測定したときのイオン交換容量1.1ミリ当量／グラム乾燥樹脂、以下共重合体Aという。）2800gをPFA製シート上に均一に分散させ、減圧オーブンで圧力10Pa、250℃にて4時間熱処理を行った。熱処理後の溶融シートの厚みは2mmであった。減圧熱処理前後の赤外吸収スペクトルを比較すると、減圧熱処理により、 1780cm^{-1} と 1810cm^{-1} の $-\text{COOH}$ 基に帰属される吸収と 1800cm^{-1} の $-\text{CF}=\text{CF}_2$ に帰属される吸収が減少しており、 1880cm^{-1} の $-\text{COF}$ 基に帰属される吸収が増大していた。

一方、内面がハステロイC合金で作られた内部容積32Lの耐圧反応容器に、ハステロイC合金で作られた多段式棚を入れ、フッ素ガス20%と窒素ガス80%の混合気体をゲージ圧力で0.25MPa導入し、190℃で4時間保持して金属表面の不動態化処理を行った。温度を低下させた後、上記の減圧熱処理を行ったシートを上記32Lの耐圧容器の棚にのせ、フッ素ガス20%と窒素ガス80%の混合気体をゲージ圧力で0.25MPa導入し、180℃で4時間保持してフッ素化処理を行った。処理後フッ素ガスを排気してポリマーを取り出し、粉砕器で粉砕してフッ素化処理した、スルホン酸基の前駆体基の $-\text{SO}_2\text{F}$ 基を有するポリマー（以下、前駆体ポリマーという）を得た。

上記のフッ素化処理した前駆体ポリマーを、メタノールを20%及び水酸化カリウムを10%含有する水溶液中で加水分解処理し、硫酸で洗浄して酸型化処理を行い、さらにイオン交換水で洗浄することにより、 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基をスルホン酸基に変換して酸型化ポリマーを得た。

得られたポリマーは、窒素を流したグローブボックス中に24時間保持し、約0.1gをグローブボックス中で秤量し、3%の過酸化水素水と200ppmの2価鉄イオンを含むフェントン試薬溶液50g中に40℃で16時間浸漬した。ポリマーを取り除いた後、溶液質量を測定し、溶液中のフッ素イオン濃度をイオンメータで測定し、フッ素イオン溶出量を計算したところ、浸漬したポリマー中の全フッ素量の0.001%であった。

[例2]

例1で得られた前駆体ポリマー2500gを2軸押出機で混練ペレット化後、1軸押出機を用いてシート状に押出成形し、厚み30 μ mの膜を得た。得られた膜を、例1と同様な液組成の加水分解液に浸漬して加水分解し、硫酸で酸型化処理後水洗し、これを燃料電池用電解質膜とした。

一方、例1で得られた酸型化ポリマー2500gを、内面がハステロイC合金で作られた耐圧オートクレーブを用いてエタノールに溶解し、フッ素化処理された共重合体Aの10%エタノール溶液を得た。

次に、カーボンブラック粉末に白金を50%担持した触媒20gに蒸留水126gを添加し超音波を10分かけて均一に分散させた。これに上記フッ素化処理された共重合体Aの10%エタノール溶液を80g添加し、さらに54gのエタノールを追加し固形分濃度を10%とし、これをカソード触媒層作製用塗工液とした。この塗工液を基材フィルム上に塗布乾燥し、白金量が0.5mg/cm²のカソード触媒層を作製した。

また、カーボンブラック粉末に白金とルテニウムの合金を53%（白金/ルテニウム比=30/23）担持した触媒20gに蒸留水124gを添加し超音波を10分かけて均一に分散させた。これに上記フッ素化処理した電解質ポリマーの10%エタノール溶液を75g添加し、さらに56gのエタノールを追加し固形分濃度を約10%とし、これをアノード触媒層作製用塗工液とした。この塗工液を基材フィルム上に塗布乾燥し、白金量が0.35mg/cm²のアノード触媒層を作製した。

上記のフッ素化処理した燃料電池用電解質膜を、カソード触媒層及びアノード触媒層で挟み、加熱プレスでプレスして両触媒層を膜に接合し、基材フィルムを

剥離して電極面積 25 cm^2 の膜・触媒層接合体を得た。プレス条件は 120°C 、2分、 3 MPa とした。この接合体を、厚さ $350 \mu\text{m}$ のカーボクロスからなるガス拡散層2枚の間に挟み込んで膜・電極接合体を作製した。これを発電用セルに組み込み、常圧にて、アノードに水素80%と二酸化炭素20%の混合ガス（利用率70%）、カソードに空気（利用率40%）をそれぞれ供給し、セル温度 70°C において電流密度 0.2 A/cm^2 における固体高分子型燃料電池の耐久性評価を実施すると、運転を開始してから1000時間後のセル電圧は 750 mV 、電圧低下率は約 $2 \mu\text{V/h}$ となる。なお、アノード及びカソードに供給するガスはともに露点が 70°C の加湿したガスとしてセル内に供給する。

〔例3〕

例2で得られた電解質ポリマーの10%エタノール溶液を基材上にキャスト後、乾燥して厚みが $30 \mu\text{m}$ のキャスト膜を得た。得られた膜を 120°C で0.5時間熱処理を行い、これを燃料電池用膜とした。この膜を用いた以外は例2と同様にして膜・電極接合体を作製し、発電特性を測定した。その結果、運転開始してから1000時間後のセル電圧は 730 mV 、電圧低下率は約 $2 \mu\text{V/h}$ であった。

〔例4（比較例）〕

熱処理及びフッ素化処理を行っていない共重合体Aを使用し、例1と同様にしてフェントン試薬への浸漬試験を行った。試験後の溶液中のフッ素イオン濃度をイオンメータで測定し、フッ素イオン溶出量を計算したところ、浸漬したポリマー中の全フッ素量の0.063%であった。

〔例5（比較例）〕

例1における熱処理のみを行いフッ素処理を行っていない共重合体Aを使用し、例1と同様にしてフェントン試薬への浸漬試験を行った。試験後の溶液中のフッ素イオン濃度をイオンメータで測定し、フッ素イオン溶出量を計算したところ、浸漬したポリマー中の全フッ素量の0.050%であった。

〔例6（比較例）〕

例5で得られたポリマーを用いた以外は、例2と同様にして膜・電極接合体を作製し、発電特性を測定した。その結果、運転開始してから1000時間後のセ

ル電圧は695mV、電圧低下率は約80 μ V/hであった。

[例7（比較例）]

熱処理を常圧で行う以外は例1と同様にして共重合体Aをフッ素化処理し、フエントン試薬への浸漬試験を行い、例5と同様に測定して試験後の溶液中のフッ素イオン溶出量を算出すると、浸漬したポリマー中の全フッ素量の0.005%となる。

[例8（比較例）]

例7で得られるポリマーを用いる以外は、例2と同様にして膜・電極接合体を作製し、発電特性を測定すると、運転開始してから1000時間後のセル電圧は725mV、電圧低下率は約20 μ V/hとなる。

産業上の利用の可能性

本発明の電解質ポリマーは、不安定末端基が非常に少ないため、本発明の電解質ポリマーからなる電解質膜を有する膜・電極接合体や、本発明の電解質ポリマーを含む触媒層を有する膜・電極接合体を備える固体高分子型燃料電池は、燃料電池の運転によるポリマーの分解が抑えられ、耐久性に優れる。このような膜電極接合体は、水素-酸素型の燃料電池だけでなく、直接メタノール型燃料電池等にも好適に使用できる。

また、本発明の製造方法によれば、スルホン酸基を有するパーフルオロ化されたポリマーを効率的に十分にフッ素化処理できるので、上述の不安定末端基が非常に少ない電解質ポリマーを効率的に得ることができる。

請求の範囲

1. スルホン酸基を有するパーフルオロ化されたポリマーからなる固体高分子型燃料電池用電解質ポリマーであって、3%の過酸化水素水と200ppmの2価鉄イオンを含むフェントン試薬溶液50g中にポリマー0.1gを40℃で16時間浸漬する試験において、溶液中に検出されるフッ素イオン溶出量が浸漬したポリマー中の全フッ素量の0.002%以下であることを特徴とする固体高分子型燃料電池用電解質ポリマー。
2. 前記パーフルオロ化されたポリマーの基本骨格が、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ に基づく繰り返し単位と $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CFX})_m-\text{O}_p-(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ に基づく繰り返し単位（ここでXはフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、mは0～3の整数、nは0～12の整数、pは0又は1であり、n=0のときにはp=0である。）を含むパーフルオロカーボン重合体である請求の範囲1に記載の固体高分子型燃料電池用電解質ポリマー。
3. 前記パーフルオロ化されたポリマーは、イオン交換容量が0.5～2.0ミリ当量/g乾燥樹脂である請求の範囲1又は2に記載の固体高分子型燃料電池用電解質ポリマー。
4. スルホン酸基を有するパーフルオロ化されたポリマーからなる固体高分子型燃料電池用電解質ポリマーの製造方法であって、スルホン酸基の前駆体基を有するパーフルオロ化されたポリマーに対し、200～300℃の温度で圧力0.02MPa以下の減圧下に熱処理を0.1時間以上行った後に、150～200℃の温度でフッ素ガスと接触させ、さらに加水分解、酸型化処理して前記前駆体基をスルホン酸基に変換することを特徴とする固体高分子型燃料電池用電解質ポリマーの製造方法。
5. 前記電解質ポリマーが、3%の過酸化水素水と200ppmの2価鉄イオンを含むフェントン試薬溶液50g中にポリマー0.1gを40℃で16時間浸漬する試験において、溶液中に検出されるフッ素イオン溶出量が浸漬したポリマー中の全フッ素量の0.002%以下である請求の範囲4に記載の固体高分子型燃料電池用電解質ポリマーの製造方法。

6. 前記電解質ポリマーは、基本骨格が $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ に基づく繰り返し単位と $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CFX})_m-\text{O}_p-(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ に基づく繰り返し単位（ここでXはフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、mは0～3の整数、nは0～12の整数、pは0又は1であり、n=0のときにはp=0である。

）を含むパーフルオロカーボン重合体である請求の範囲4又は5に記載の固体高分子型燃料電池用電解質ポリマーの製造方法。

7. 触媒と電解質ポリマーとを含む触媒層をそれぞれ有するアノード及びカソードと、それらの間に配置される電解質膜とからなる固体高分子型燃料電池用膜・電極接合体において、前記電解質膜を構成するポリマー、前記アノード触媒層に含まれるポリマー及び前記カソード触媒層に含まれるポリマーの少なくとも1つのポリマーは、請求の範囲1～3のいずれかに記載の電解質ポリマーからなることを特徴とする固体高分子型燃料電池用膜・電極接合体。

8. 触媒と電解質ポリマーとを含む触媒層をそれぞれ有するアノード及びカソードと、それらの間に配置される電解質膜とからなる固体高分子型燃料電池用膜・電極接合体の製造方法において、前記電解質膜を構成するポリマー、前記アノード触媒層に含まれるポリマー及び前記カソード触媒層に含まれるポリマーの少なくとも1つのポリマーを、請求の範囲4～6のいずれかに記載の方法により製造することを特徴とする固体高分子型燃料電池用膜・電極接合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006689

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M8/02, H01M8/10, H01B1/06, H01B13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M8/02, H01M8/10, H01B1/06, H01B13/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2004 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2004 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2004 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y A | JP 2002-231268 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 16 August, 2002 (16.08.02), Claims; Par. Nos. [0027] to [0028] (Family: none) | 1-3, 7 4-6, 8 |
| Y A | JP 11-116710 A (Daikin Industries, Ltd.), 27 April, 1999 (27.04.99), Claims; Par. No. [0001] (Family: none) | 1-3, 7 4-6, 8 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 August, 2004 (09.08.04)

Date of mailing of the international search report
31 August, 2004 (31.08.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M8/02, H01M8/10, H01B1/06, H01B13/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M8/02, H01M8/10, H01B1/06, H01B13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| Y A | JP 2002-231268 A (旭硝子株式会社) 2002.08.16 【特許請求の範囲】、【0027】-【0028】 (ファミリーなし) | 1-3, 7 4-6, 8 |
| Y A | JP 11-116710 A (ダイキン工業株式会社) 1999.04.27 【特許請求の範囲】、【0001】 (ファミリーなし) | 1-3, 7 4-6, 8 |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.08.2004

国際調査報告の発送日

31.8.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 寛之

4X

2930

電話番号 03-3581-1101 内線 3477